

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tajana Horvat

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE I INŽENJERSTVA MATERIJALA

Tajana Horvat

RECIKLIRANJE OTPADNOG GIPSA
RECYCLING OF WASTE GYPSUM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Nevenka Vrbos, izv. prof.dr.sc.

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

dr. sc. Dajana Milovac

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof.dr.sc. Nevenki Vrbos na posvećenom vremenu i pomoći, na nesebičnim i dobronamjernim sugestijama koje su mi olakšale pisanje ovog rada. Također, zahvaljujem i na podršci i ukazanom povjerenju prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem i svim ostalim djelatnicima Zavoda za anorganske nemetalne materijale te svi profesorima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na prenesenom znanju.

Najveću zahvalu upućujem svojoj obitelji i prijateljima za ukazano razumijevanje, podršku i strpljenje tijekom mog studija te na svoj ljubavi i vjeri u moj uspjeh.

SAŽETAK RADA

Otpadni gips spada u skupinu građevinskog otpada čije se količine svakoga dana sve više povećavaju. Glavni izvori nastajanja građevinskog otpada su: proizvodnja građevinskog materijala, novogradnja, obnavljanje, rušenje i raščišćavanje objekata te izgradnja i obnavljanje prometnica. Taj otpad potrebno je zbrinuti, a načini zbrinjavanja su ponovna uporaba, recikliranje, spaljivanje i odlaganje. Najveći dio građevinskog otpadnog materijala može se reciklirati.

U ovome radu ću pokazati koji su načini recikliranja otpadnog gipsa, odnosno koje procese uključuje postupak recikliranja. Objasniti ću zašto je bitno da se otpadni gips reciklira, razlikuju li se svojstva komercijalnog gipsa i recikliranog te kako otpadni gips utječe na okoliš i ljudsko zdravlje.

Ključne riječi: gips, otpadni gips, recikliranje

SUMMARY

Waste gypsum belongs to a group of construction waste whose quantity is every day more and more increasing. The main sources of construction waste are: production of construction materials, new construction, renovation or demolition and clearing facilities and the construction of roads and restoring roads. This waste should be taken care of, and methods of managing that waste are: reuse, recycling, incineration and disposal. Most of the construction waste material can be recycled.

In this work, the methods of recycling waste gypsum, and the processes included in recycling process had been studied. The following topics were covered: why is it important to recycle waste gypsum, properties of commercial gypsum and recycled gypsum and in which way their properties are different and in the end how does waste gypsum effects on the environment and human health.

Keywords: gypsum, waste gypsum, recycling

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Gips.....	2
2.2. Vrste gipsa	4
2.2.1. Prirodni gips.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.2. Sintetički gips.....	5
2.3. Proizvodnja gipsa	6
2.3.1. Vrste i svojstva gipsnih veziva	8
2.3.1.1. Kalcinacija	9
2.3.1.2. Reakcija dehidracije	11
2.3.1.3. Reakcija hidratacije.....	11
2.3.2. Dodaci gipsu	11
2.4. Sirovina za gips	12
2.5. Gips u Hrvatskoj.....	13
2.6. Gips u svijetu	14
3. PREGLEDNI DIO.....	15
3.1. Gospodarenje građevnim otpadom.....	15
3.2. Otpadni gips.....	15
3.3. Recikliranje.....	16
3.4. Zašto reciklirati?	21
4. ZAKLJUČAK	22
5. LITERATURA.....	23
6. ŽIVOTOPIS	24

1. UVOD

Građevinarstvo predstavlja jedan od glavnih pokazatelja razvitka i prosperiteta društva, najveći je potrošač različitih vrsta materijala, troši gotovo 50 % prirodnih zaliha, a samim time i jedan je od većih proizvođača otpada. Građevinski otpad je otpad nastao prilikom gradnje građevina, rekonstrukcije, uklanjanja i održavanja postojećih građevina, te otpad nastao od iskopanog materijala, koji se ne može bez prethodne uporabe koristiti za građenje građevine.

Građevinski otpad predstavlja prioritetan problem za rješavanje, ne samo u Hrvatskoj, nego i u svijetu. Izgrađeni okoliš ima najveći udio emisije stakleničkih plinova (oko 40 %).

U svijetu se svakoga dana iznova povećava količina građevinskog otpada, a u Hrvatskoj se godišnje proizvede više od 2 milijuna tona građevinskog otpada. Od toga se ukupno reciklira svega 7 %, a 11 % se izdvoji kao sekundarna sirovina, iako ima čak 136 registriranih tvrtki s dozvolom za reciklažu, što znači da nije u potpunosti organiziran ekonomski sustav gospodarenja.

Katalog građevinskog otpada sadrži brojne materijale – beton, opeka, **gips**, mješavine bitumena, keramika, iskopanu zemlju i kamenje te je najvećim dijelom (~90 %) inertan otpad, ali ima i opasnih vrsta.

Cilj svega je usmjeravanje društva ka održivom korištenju resursa te smanjenju utjecaja na okoliš.

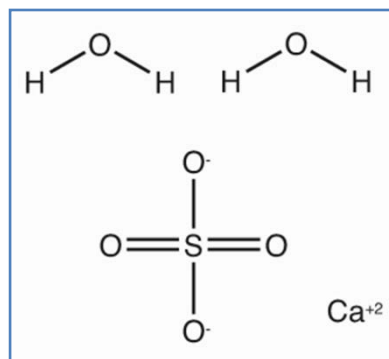
2. OPĆI DIO

2.1. Gips

Gips je mineral koji se ubraja u nehidraulička anorganska mineralna veziva. Kao mineralna tvar u prirodi je dosta raširen, posebno u Zemljinoj kori, i to obično u dva kristalna oblika:

- kamen sadrovac ili sadra, odnosno gips u obliku dihidrata, kao $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
- anhidrit, CaSO_4 .

Oba ova kristalna oblika u prirodi se često nalaze zajedno, a s obzirom da su po fizičkom izgledu vrlo slični, teško ih je razlikovati. Da bi se razlikovalo i utvrdilo o kojoj se soli sumporne kiseline radi ili njihovoj smjesi, potrebno je izvršiti analizu na sadržaj kristalno vezane vode, žarenjem pri $650\text{ }^\circ\text{C}$. Vezivna svojstva gipsa zasnivaju se na procesu hidratacije i stvaranja dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), tj. na svojstvima sustava CaSO_4 – voda i mogućem stvaranju hidrata. ^[1]



Slika 1. Kemijska struktura gipsa^[2]

Od samih početaka ljudske civilizacije gips se koristi u graditeljstvu, i to kalcinirani gips, odnosno poluhidrat ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) koji pokazuje posebna svojstva kao što su brzina vezivanja i očvršćivanje. Također se koristi i za proizvodnju gipsanih ploča i elemenata, za izradu klupa, dok se mljeveni gips koristi kao punilo u industriji papira, tekstila, gume, boja, poljoprivredi i zaštiti okoliša za tretiranje tla. Čisti i prozirni kristali gipsa imaju primjenu u proizvodnji optičke opreme, a gips služi i u proizvodnji cementa kao aditiv koji regulira brzinu vezanja cementa. ^[2] Otporan je na vatru, ima dobra mehanička svojstva, ekonomičan je, ima dobra akustična svojstva te može znatno smanjiti razinu buke. Za nas je u ovom radu posebno važno i to što ima određene ekološke prednosti u odnosu na neke materijale. ^[3]



Slika 2. Kristal gipsa^[4]



Slika 3. Nalazišta minerala gipsa^[5]

Gips je vrlo čest mineral, a javlja se u mnogim dijelovima svijeta. Njegovi kristali su jasno bezbojni, odnosno većina gipsa je bijele do svijetlo sive boje, a obično ima 20 % vode u svojoj strukturi. Minerali koji se talože sa gipsom će odrediti boju samog minerala.

2.2. Vrste gipsa

Važnija svojstva prema kojima se razlikuje vrste gipsa za određenu namjenu su: vrijeme vezivanja, čvrstoća na tlak i savijanje, finoća mljevenja (granulometrija), ekspanzija pri vezivanju, omjer gips/voda, boja itd. Način postizanja određenih svojstava leži u primijenjenom postupku proizvodnje (kalcinacije), kakvoći sirovine te dodacima gipsu kojima se reguliraju svojstva. Gips danas možemo svrstati u dvije skupine:

- prirodni gips
- sintetički gips.



Slika 4. a) prirodni gips

b) sintetički gips^[5]

2.2.1. Prirodni gips

Tijekom dugih geoloških razdoblja nastajale su mineralne sirovine te se i danas još uvijek nastoji sve više istražiti i otkriti nova ležišta gipsa, usporedno s trošenjem postojećih. Ležišta gipsa redovito se pojavljuju uz ležišta anhidrita (CaSO_4), s obzirom da nastaju u sličnim uvjetima. Prema postanku razlikuju se tri tipa ležišta:

- sedimentna
- infiltracijska
- metasomatska.

Od navedena tri, najčešća su sedimentna i infiltracijska, dok se metasomatska rijetko pojavljuju. Sedimentna ležišta nastaju porastom koncentracije kalcijevog sulfata otopljenog u morima i jezerima evaporacijom vode, pri čemu ovisno o temperaturi, dolazi do izlučivanja i

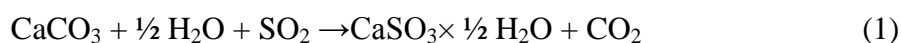
taloženja gipsa i anhidrita. Infiltracijska ležišta gipsa nastaju hidratacijom već nastalih naslaga anhidrita djelovanjem pornih voda, na dubinama do približno 1000 m. Također, moguć je prijelaz gipsa u anhidrit procesom dehidratacije, koji se odvija na dubinama većim od 1000 m zbog povišenih temperatura. Sedimentna i infiltracijska ležišta obično su permske starosti (542 – 251 milijuna godina), a nastaju u velikim sedimentnim bazenima zbog čega su ležišta gipsa najčešće vrlo masivna i prostrana, debljine i do više desetaka metara. Metasomatska ležišta nastaju djelovanjem voda obogaćenih sumpornom kiselinom na vapnence, gdje sumporna kiselina obično potječe od pirita i pirhotina oksidiranih utjecajem površinskih i podzemnih voda.^[2]

2.2.2. Sintetički gips

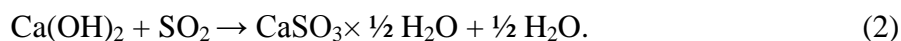
Danas se proizvode značajne količine sintetičkog gipsa, koji se pojavljuje kao nusprodukt nekih tehnoloških procesa. Najveće količine sintetičkog gipsa se pojavljuju u termoelektranama na ugljen, u postupku odsumporavanja dimnih plinova. Za odsumporavanje dimnih plinova razvijeno je više različitih postupaka, odnosno mokri i suhi postupci.

Kod suhog postupka koristi se vapno ili hidratizirano vapno kao apsorbens te se kao produkt dobiva otpadna mješavina letećeg pepela, nastala izgaranjem ugljena i produkata odsumporavanja, tj. kalcijevog sulfata (CaSO_4), kalcijevog sulfita (CaSO_3), kalcijevog hidroksida (Ca(OH)_2) i gipsa. Iako se u ovom postupku gips javlja kao nusprodukt, ostale komponente čine ga nedovoljno čistim za daljnju komercijalnu uporabu.

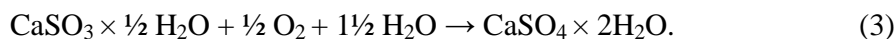
Kod mokrog postupka koristi se suspenzija vapna, hidratizirano vapno ili vapnenac kao apsorbens sumpornih plinova (SO_x). Mokri postupci pročišćavanja dimnih plinova se češće primjenjuju od suhih, a kao nusprodukt daju gips visoke čistoće, uz sadržaj gipsa veći od 95 %, što je više nego u većini prirodnih ležišta. Mokri postupci odsumporavanja temelje se na apsorpciji sumporova oksida (SO_2) u vodenoj suspenziji kalcijevog karbonata (CaCO_3), vapna (CaO) ili hidratiziranog vapna (Ca(OH)_2). U tipičnom sustavu za čišćenje dimnih plinova, apsorberi za mokro odsumporavanje smješteni su nakon filtra koji izdvaja krute čestice (leteći pepeo). Nakon filtriranja dimni plinovi prolaze kroz apsorber u protustruji raspršene suspenzije (magla), gdje sitne kapljice suspenzije kalcijevog karbonata (CaCO_3) apsorbiraju sumporov oksid (SO_2) prema jednadžbi:



ili u slučaju korištenja vapna:



U oba slučaja nastaje kalcij-sulfit poluhidrat ($\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) koji se spušta i prikuplja u rezervoaru suspenzije, dok se ostatak plinova nakon obaranja kapljica suspenzije ispušta u atmosferu. U rezervoaru se suspenzija aerira kako bi sulfit oksidirao u sulfat te kao produkt nastaje gips:



Oksidacijom sulfita u gips dolazi do njegove precipitacije nakon čega se u obliku praha izdvaja iz suspenzije i odvodnjava. Istovremeno se u rezervoar dodaje svježja suspenzija kako bi se nadoknadio gubitak apsorbensa. Ovako dobiveni gips jednak je gipsu dobivenom rudarenjem iz prirodnih ležišta, uz razliku što zbog dimenzija zrna nije potrebno drobljenje i mljevenje. Daljnja primjena ili prerada jednaka je za prirodni i sintetski gips. Korištenjem vapna kao apsorbensa nema emisije ugljičnog dioksida (CO_2) pri odsumporavanju dimnih plinova, kao kod korištenja kalcijevog karbonata, zato jer je do emisije ugljičnog dioksida (CO_2) došlo pri proizvodnji vapna. ^[2]

2.3. Proizvodnja gipsa

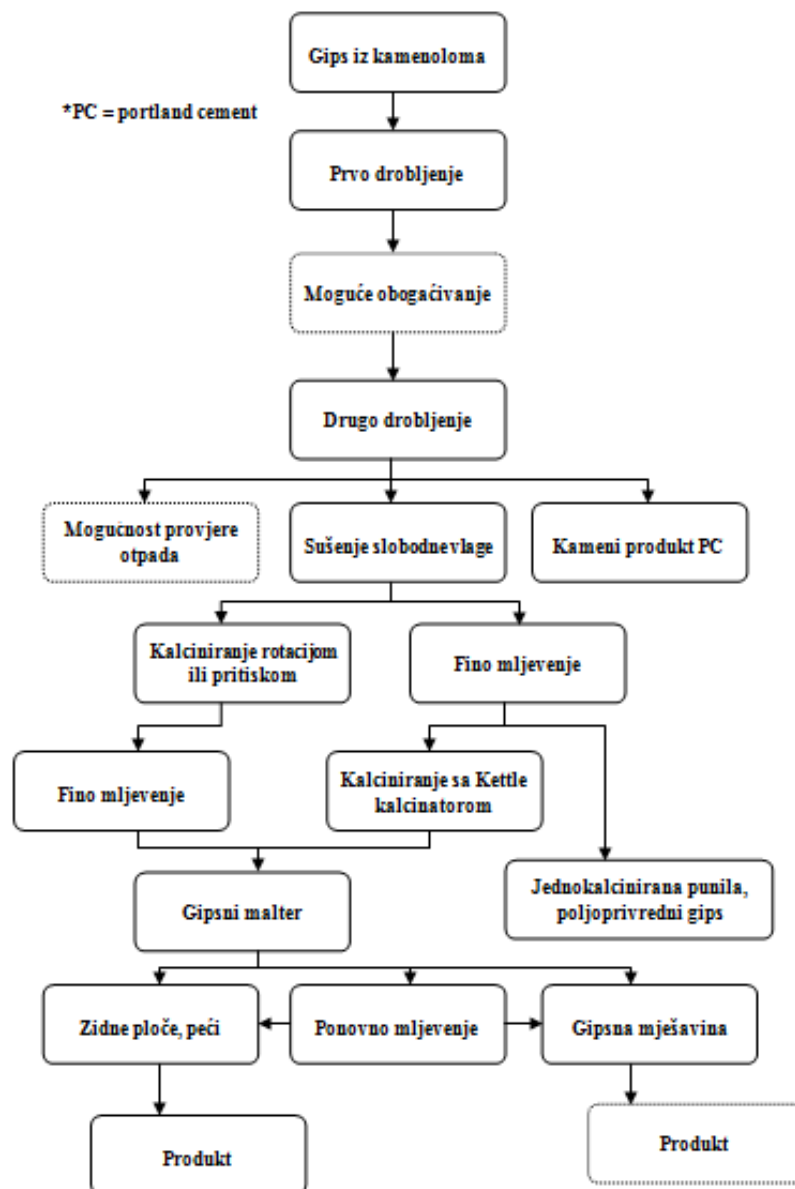
Proizvodnja poluhidrata uključuje faze:

- eksploatacije mineralne sirovine (dihidrat)
- oplemenjivanja (drobljenje i mljevenje, sušenje)
- kalcinacije (prijelaz dihidrata u poluhidrat)
- dodatak aditiva.



Slika 5. Eksploatacija mineralne sirovine^[5]

Proizvodni proces i konfiguracija postrojenja razlikuje se kod proizvođača, a ovisi o kvaliteti sirovine te vrsti gipsa ili gotovih proizvoda. Ciklus proizvodnje i recikliranja gipsa prikazan je na priloženoj ilustraciji (Slika 6.).



Slika 6. Ciklus proizvodnje i recikliranja gipsa^[2]

Nakon eksploatacije, mineralna sirovina se drobljenjem i mljevenjem priprema za kalcinaciju. Nakon drobljenja moguće je pranje ili sijanje čime se izdvajaju primjese u sirovini, ukoliko je nedovoljne čistoće. Drobljenjem se dobiva prvi u nizu produkata, tj. gips za portland cement. Nakon drobljenja sirovina se suši na temperaturama ispod 50 °C da bi se

uklonila slobodna vlaga, a da pri tome ne dođe do kalcinacije. Isto tako, sušenje se provodi i radi lakše obrade u narednim postupcima. Ovisno o stupnju drobljenja i tipu peći, nakon sušenja se gips kalcinira ili se melje. Postoji više tipova peći za kalcinaciju od kojih za svaku postoje određeni zahtjevi na granulometrijski sastav sirovine. Na *Slici 7.* je prikazan rotacijski kalcinator koji može kalcinirati zrna veličine do 10 - ak i više mm i u tom slučaju se gips melje naknadno.



Slika 7. Rotacijski kalcinator gipsa^[2]

Gips ima sposobnost i gubitka vode pri relativno niskoj temperaturi, tako nastaje dehidrirani (kalcinirani) gips koji isto ima veziva svojstva. ^[2] Osim u građevinarstvu, koristi se u većem broju industrijskih proizvoda (proizvodnja šećera, gnojiva, u farmaciji, za gume, boje, u medicini...). ^[6]

Dodatkom vode dehidriranom gipsu, hidratacijom nastali produkt istovjetan je izvornom materijalu/sirovini. Procesi dehidratacije i hidratacije temelj su tehnologije gipsa. ^[6]

2.3.1. Vrste i svojstva gipsanih veziva

Iako na tržištu postoje različite vrste gipsa pod nazivima kao što su građevinski, modelarski, štukaturni, zubarski, alabaster, električarski gips, itd., gotovo uvijek se radi o gipsu poluhidratu koji se razlikuje u određenim svojstvima specifičnim za neku primjenu. Izuzetak je estrih gips koji se proizvodi istim postupkom, ali pri višim temperaturama te se sastoji od anhidrita i vapna.

Neka od važnijih svojstava prema kojima se razlikuju vrste gipsa su vrijeme vezivanja, čvrstoća na tlak i savijanje, finoća mljevenja (granulometrija), ekspanzija pri vezivanju, omjer

gips/voda, boja, itd.. Način postizanja određenih svojstava leži u primijenjenom postupku proizvodnje (kalcinacije), kakvoći sirovine te dodacima gipsu, kojima se određuju svojstva.

2.3.1.1. Kalcinacija

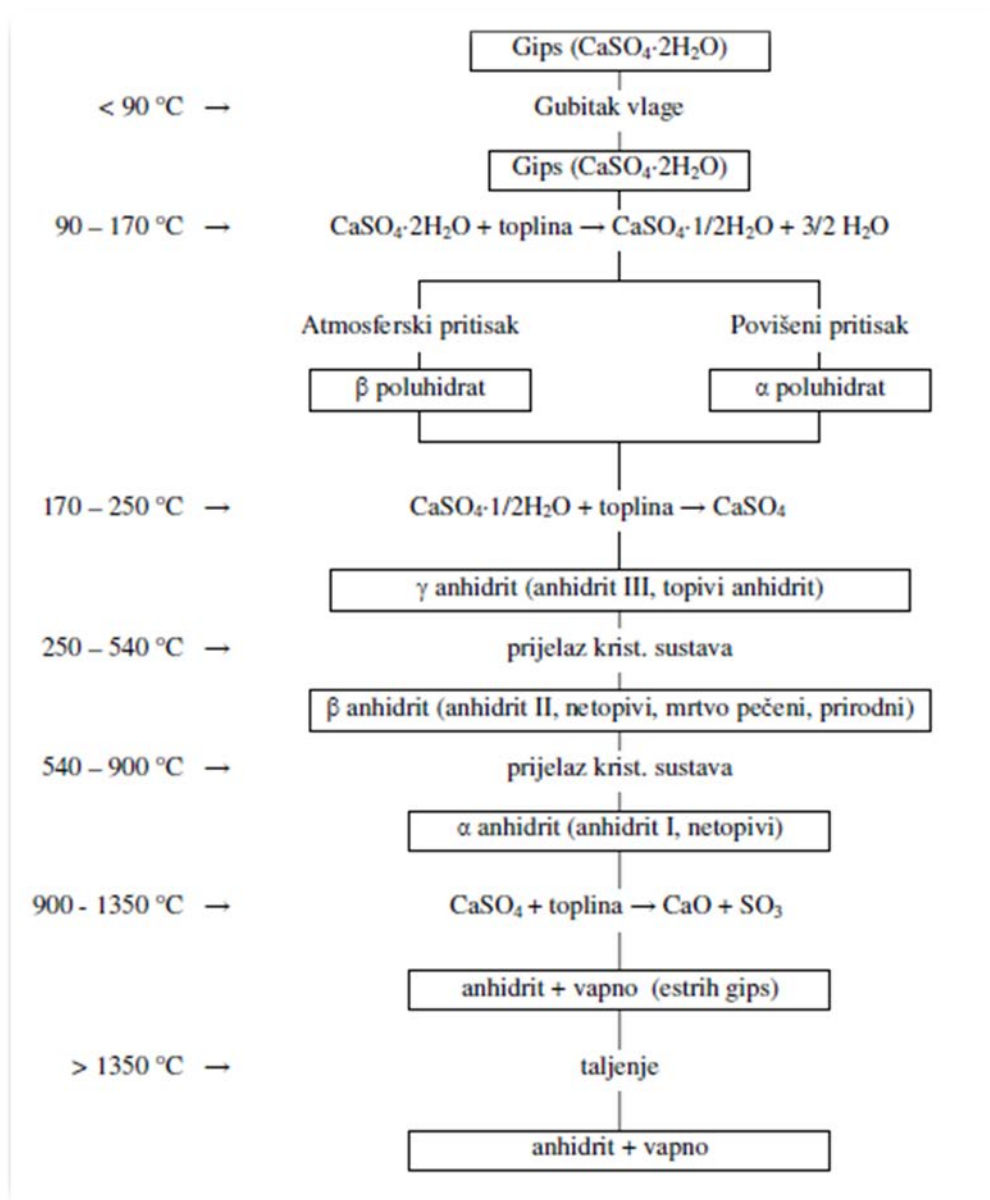
Kalcinacijom na određenim temperaturama nastaju različite modifikacije gipsa i anhidrita koje vlastitim svojstvima utječu na svojstva krajnjeg produkta, ovisno o njihovom udjelu. Dijagram na *Slici 8.* prikazuje formiranje produkata kalcinacije, s povišenjem temperature:

- do 90 °C gips se oslobađa higroskopne vlage
- na 90 – 170 °C nastaje α ili β - poluhidrat, ovisno o primijenjenom postupku.

Suhim postupkom nastaje β - poluhidrat, odnosno pri atmosferskom tlaku. Na taj način nastaju sitniji kristali, nejednolike veličine, što rezultira velikom specifičnom površinom i topljivošću u vodi. α -poluhidrat nastaje mokrim postupkom, pod visokim pritiskom vodene pare u posebnim pećima (autoklavima). Tim postupkom nastaju krupniji kristali, jednolike veličine, što rezultira manjom specifičnom površinom i manjom topljivošću u vodi. Iz specifične površine, veličine kristala i jednolike raspodjele tih veličina, proizlazi niz razlika u svojstvima ovih poluhidrata.

- na 170 – 250 °C nastaje γ -anhidrit koji se još naziva anhidrit III ili topljivi anhidrit.

Zbog specifične kristale strukture ima puno veću topljivost u vodi od poluhidrata, nestabilan je i brzo prelazi u poluhidrat. Ovo svojstvo omogućuje njegovu uporabu kao apsorbera vlage.



Slika 8. Dijagram formiranja produkata kalcinacije gipsa^[2]

- pri 250 - 540 °C nastaje β- anhidrit, koji se još naziva mrtvo pečenim ili netopljivim anhidritom.. Ova modifikacija anhidrita je jedina i jednaka anhidritu koji se pojavljuje u prirodi. Vezan je uz ležišta gipsa gdje se pojavljuje kao štetna primjesa. Nema vezivna svojstva, nereaktivan je s vodom zbog guste kristalne rešetke u odnosu na γ-anhidrit. Ovakav anhidrit može poprimiti vezivna svojstva uz dodatak aktivatora koji potiču/iniciraju njegovu hidrataciju.

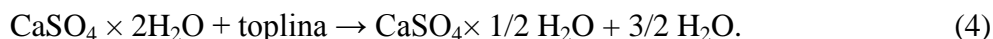
- pri 540 - 900 °C nastaje α-anhidrit ili anhidrit I, svojstvima je sličan anhidritu II.
- iznad 900 °C anhidrit počinje disocirati na vapno (CaO) i plin SO_3 , koji pri

visokoj temperaturi odmah dalje disocira na SO_2 i kisik. Ovakvim postupkom nastaje mješavina anhidrita i manje količine vapna, poznata pod nazivom estrih gips. Vapno ovdje djeluje kao aktivator hidratacije anhidrita te stoga estrih gips pomiješan s vodom pokazuje vezivna svojstva. Za razliku od štukaturnog gipsa (poluhidrata), estrih gips se veže mnogo sporije.

U postupku kalcinacije, pri realnim uvjetima, uvijek nastaje više modifikacija gipsa. Pri kalcinaciji poluhidrata suhim postupkom, pojavljuje se β -poluhidrat te nešto α -poluhidrata i anhidrita III. Kontrolom tehnoloških parametara (temperatura, vrijeme zadržavanja u peći...) postižu se svojstva i tražena kvaliteta gotovog štukaturnog gipsa. Kontrolom količine nastalog anhidrita III, koji je vrlo reaktivan s vodom, moguće je skratiti vrijeme vezivanja štukaturnog gipsa. [2,7]

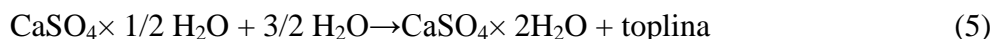
2.3.1.2. Reakcija dehidratacije

Grijanjem gipsa ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) na temperaturama između 90 i 170 °C dolazi do gubitka mase za 20.9 % što odgovara nastanku poluhidrata gipsa ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). Poluhidrat je mekan i može se jednostavno samljeti u prah. [8] Endotermna reakcija djelomične dehidratacije prikazana je sljedećom jednadžbom:



2.3.1.3. Reakcija hidratacije

Kada se praškasti gips ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) pomiješa s vodom u obliku paste ili guste suspenzije, reakcijom hidratacije nastaje produkt – dihidrat istog sastava kao sirovina za proizvodnju jer se kemijski vezana voda, prije istjerana grijanjem, ponovno veže u kristalnu rešetku materijala. [7,9] Egzotermna reakcija hidratacije prikazan sljedećom jednadžbom:



2.3.2. Dodaci gipsu

Dodaci, odnosno aditivi koji se dodaju gipsu najčešće imaju ulogu regulatora brzine vezanja. Prirodni kalcinirani gips pomiješan s vodom, veže se u vremenu od 15 do 25 minuta. To svojstvo je dugo predstavljalo problem za širu primjenu gipsa. Danas je s dodatkom aditiva moguće postići vrijeme vezivanja od 2 - 3 minute pa sve do nekoliko sati. [2]

2.4. Sirovina za gips

Kakvoća sirovine za proizvodnju gipsa odnosi se na udio i vrstu primjesa, odnosno udio gipsa dihidrata u sirovini. Hoće li neka primjesa, i u kojoj količini, biti štetna ili neutralna u sirovini za gips, ovisi o njenoj namjeni. Većina ležišta sadrži 80 – 90 % gipsa, što čini prosječnu čistoću. Ležišta sa manje od 80 % gipsa se također eksploatiraju, a vrlo čista ležišta sa preko 95 % gipsa se rijetko nalaze. Nečistoće u ležištima gipsa mogu se podijeliti u tri skupine:

- netopljivi minerali (vapnenac, dolomit, anhidrit, silikati)
- topljive soli (halit, epsomit, silvit, mirabilit...)
- gline.

Netopljive komponente poput vapnenca i dolomita umanjuju čvrstoću gipsanog veziva i povećavaju gustoću gipsanih proizvoda, s obzirom da je gips male gustoće ($\rho = 2,2 - 2,4 \text{ g cm}^{-3}$). Većina ležišta gipsa sadrži 10 – 15 % netopljivih primjesa. Topljive soli mogu izazvati niz problema u proizvodnom procesu jer utječu na temperaturu kalcinacije. Udio topljivih soli u ležištima je ograničen na 0,02 – 0,03 %. Gline koje vežu puno vode mogu upijati vodu prilikom miješanja gipsa s vodom ili u očvrslom vezivu te izazvati probleme bubrenjem (obradivost gipsa, pojava pukotina). Udio ovih glina je najčešće ograničen na 1- 2 %. ^[6] Kvaliteta gipsa se procjenjuje po količini sirovog gipsa ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), što više sirovog gipsa u stijeni, bolja je kvaliteta. ^[2]

2.5. Gips u Hrvatskoj

U Hrvatskoj su pojave i naslage gipsa razvijene na većem broju područja, ali uvijek u uskoj prostornoj i genetskoj vezi s anhidritom jer nastaju u sličnim uvjetima. Anhidrit se redovito nalazi u podini naslaga gipsa. Debljina naslaga gipsa iznad anhidrita najčešće iznosi od 20 m do 40 m. Najveća i najpoznatija nalazišta gipsa nalaze se u Sinjskom, Vrličkom, Petrovom i Kosovom te Kninskom polju. Registrirane su i duž uže zone uz Butišnicu, u području gornjeg toka rijeke Une (Srb) te u dolini Zrmanje. U regionalnom smislu kao izolirane lokacije su pojave gipsa u uvali Komiže na Visu te u Samoborskom gorju. Navedena nalazišta gipsa taložena su tijekom gornjeg perma.

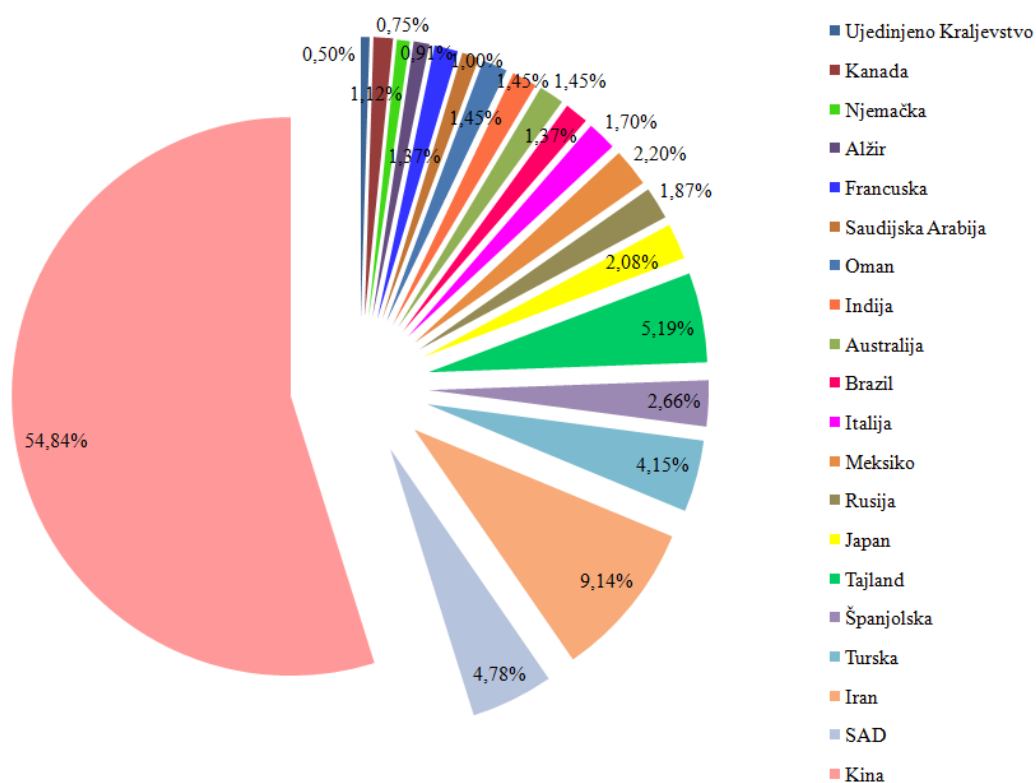
Najčešće se pod nazivom gips podrazumijeva pečeni gips kao vezivni materijal u građevinarstvu, dok je u ležištima sirovi gips.^[6]



Slika 9. Područja istraživanja gipsa^[6]

2.6. Gips u svijetu

U svijetu po broju nalazišta uvelike dominira Kina, što je i za očekivati s obzirom na veličinu Zemljine površine koju zauzima. S obzirom da točnih podataka o veličini nalazišta u svijetu za pojedine države nema, njihovu veličinu možemo promatrati kroz količinu gipsa koju pojedina država godišnje proizvede (*Slika 10.*). Logično je za očekivati da će države sa većim zalihama gipsa, prednjačiti u proizvodnji. ^[10]



Slika 10. Globalna proizvodnja gipsa u 2015.godini

3. PREGLEDNI DIO

3.1. Gospodarenje građevnim otpadom

Nesavjesno postupanje s građevnim otpadom uzrokuje povećanje volumena otpada na odlagalištima te se nepotrebno razbacuju resursi, nagrđuje i onečišćuje okoliš. Red prvenstva u gospodarenju otpadom:

1. sprečavanje nastanka otpada
2. priprema za ponovnu uporabu
3. recikliranje
4. drugi postupci uporabe
5. zbrinjavanje otpada.

Gospodarenje građevnim otpadom podrazumijeva skup aktivnosti i mjera koje obuhvaćaju odvojeno skupljanje, uporabu i/ili zbrinjavanje građevnog otpada. Građevni otpad ne smije se odložiti na mjestu nastanka kao niti na lokacijama koje nisu za to predviđene. Građevni otpad potrebno je u potpunosti (ili u najvećoj mogućoj mjeri) oporabiti, odnosno reciklirati bez njegova trajnog odlaganja u prirodni okoliš. Odlaganje građevnog otpada može se obavljati u slučajevima kada ga nije moguće materijalno i/ili energetski oporabiti i ponovno uporabiti, kao i u slučaju kada građevni otpad nastaje uklanjanjem bespravno izgrađenih građevina ili njihovih dijelova u provedbi inspekcijskog rješenja.^[11]

3.2. Otpadni gips

Građevni otpad se sastoji uglavnom od drva (42%), gipsanih ploča (27%), opeke (6%), krovišta (2%) i metala (2%). Otpadni gips dobiven je najčešće sa kalupa, skuplja se i privremeno skladišti na uređenom vanjskom skladištu sa nepropusnom podlogom u skladu sa izvedenim građevinskim projektima o korištenju otpadnog gipsa. Okolišni zakoni propisuju da taj otpadni materijal treba reciklirati kako bi se izbjeglo onečišćenje tla i podzemnih voda. Količina otpadnog gipsa u određenoj regiji ovisi o mnogim čimbenicima kao što su na primjer rast populacije, što rezultira porastom grada i prostornih planova, stanje u građevinarstvu, odlagališna naknada. U zemljama ubrzane urbanizacije, primjerice Kini, na otpadi gips odlazi čak 30 – 40 % od ukupnog otpada^[12], dok u Brazilu količina tog otpadnog gipsa iznosi od 4 do 15 % od ukupnog građevinskog otpada.^[13] Azija, kao najveći kontinent, godišnje generira 4,4 milijarde tona krutog otpada, što značajno utječe na okoliš.

Otpadni gips se uglavnom sastoji od kalcijevog sulfata dihidrata ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), koji nije inertan te on utječe na navedena onečišćenja.

Otpadni gips se najčešće odlaže na neprikladnim prostorima, odnosno ne postoje posebna odlagališta koja su specificirana za takvu vrstu otpada. Odloženi gips postaje opasan prilikom zajedničkog odlaganja sa organskim otpadom, s obzirom da prilikom njihovog kontakta dolazi do razvoja sumporovodičnih plinova, koji su izuzetno otrovni i zapaljivi. Iz tog je razloga potrebno pronaći način da se otpadni gips ponovno upotrebi, odnosno da ne zaostaje u okolišu kao otpadni materijal. Rješenje do kojeg se želi doći jest potpuno recikliranje.



Slika 11. Otpadni gips^[5]

Na *Slici 11.* prikazan je otpadni gips u obliku gipsane ploče koja ima visoku reciklirajuću vrijednost zbog posjedovanja različitih potencijala reciklaže. Gipsani otpaci se mogu koristiti za krpanje zidova ili pravljenje novih gipsanih ploča.

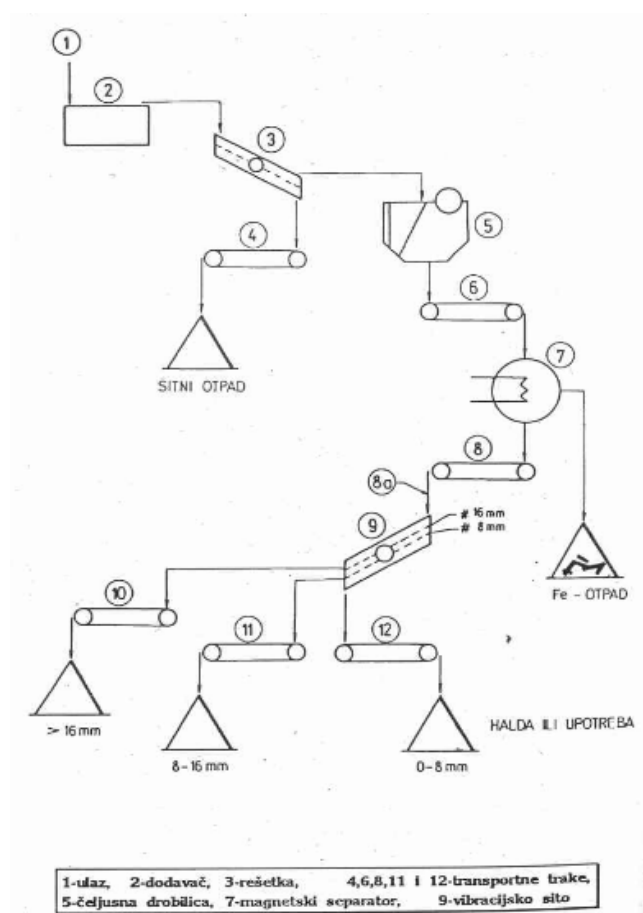
3.3. Recikliranje

Recikliranje je ujedno još jedan od postupaka proizvodnje gipsa, s time da ovdje izostaje faza eksploatacije mineralne sirovine. Postupak recikliranja se danas nedovoljno primjenjuje i još je uvijek u razvoju, a sastoji se od usitnjavanja gipsanih proizvoda,

odstranjivanja nečistoća i ponovne kalcinacije. Glavni problem, odnosno najzahtjevnija faza jest odstranjivanje nečistoća, tj. ostalih materijala ugrađenih u gipsani proizvod.

Građevine koje se koriste u pogonima za gospodarenje građevnim otpadom su pretvorna (transfer) stanica i reciklažno dvorište za građevni otpad. Pretvorna stanica je građevina za privremeno skladištenje, pripremu i pretovar otpada namijenjenog transportu prema centru za gospodarenjem otpadom, dok je reciklažno dvorište građevina namijenjena razvrstavanju, mehaničkoj obradi i privremenom skladištenju građevinskog otpada. Ono se sastoji od 3 zone:

- prihvratna zona – namijenjena prihvatu i privremenom skladištenju građevnog otpada do njegove obrade
- zona obrade građevnog otpada – izdvajanje metalnih komada pomoću magneta, drobljenje građevnog otpada i klasiranje u frakcije
- zona skladištenja i otpreme recikliranog agregata.



Slika 12. Jednostavna shema recikliranja^[14]

Odlagalište građevnog otpada je građevina namijenjena odlaganju otpada na površinu ili pod zemlju (podzemno odlagalište), uključujući: interno odlagalište otpada na kojem proizvođač odlaže svoj otpad na samom mjestu proizvodnje; stalno odlagalište otpada ili njegov dio, koje se može koristiti za privremeno skladištenje otpada (npr. za razdoblje duže od 1 godine), iskorištene površinske kopove ili njihove dijelove nastale rudarskom eksploatacijom i/ili istraživanjem pogodne za odlaganje otpada. ^[15]

Regije najprikladnije za recikliranje gipsa su one sa značajnim građanskim aktivnostima i one u kojima ne postoji nedostatak prirodnih nalazišta gipsa. Na recikliranje utječe i zrelost lokalne industrije, zabrane odlagališta te cijena sirovine. Kanada je jedna od zemalja u kojoj se recikliranje u nekim regijama povećava te se razvijaju novi procesi recikliranja. Također, potiče se i svijest građana na utjecaj građevinskog otpada na okoliš te njegova želja da se što više ublaži. U Europi je od strane Europske unije donesena direktiva koja zahtjeva da svaka država članica 70 % svojeg građevinskog otpada ponovno koristi ili reciklira. Dok Njemačka, Danska, Irska, Nizozemska i Velika Britanija imaju stopu recikliranja koja je veća od tih 70 %, Španjolska, Poljska i Grčka trenutno recikliraju manje od 20 % svojeg građevinskog otpada. ^[12]



Slika 13. Razvojni ciklus gipsa

Mnoga istraživanja su pokazala da gips nakon recikliranja zadržava svoje karakteristike. Otpadni gips podliježe različitim ciklusima recikliranja, mljevenju i

spaljivanju. Dobiveno je da su reciklirane i izvorne sirovine gipsa imale slične karakteristike, odnosno nisu se značajno mijenjale.

Danas se sve više istražuje kakve karakteristike ima otpadni gips koji podliježe recikliranju u više uzastopnih ciklusa te da li se on zbog toga može koristiti u iste svrhe kao izvorni gips. Proces recikliranja sastoji se od mljevenja i spaljivanja otpada. Mljevenje se može provoditi u kugličnim mlinovima, dok se spaljivanje odvija u pećnicama pri temperaturama oko 150 ° C u vremenskom trajanju od nekoliko sati.



Slika 14. Prikaz Europske gipsane industrije – strojevi za procese recikliranja^[4]

Znanstvenici u Brazilu uspoređivali su fizikalna, kemijska i mehanička svojstva komercijalnog gipsa, otpadnog gipsa koji je prošao jedan ciklus recikliranja i otpadnog gipsa koji je prošao kroz tri ciklusa recikliranja. Neke od karakteristika koje su pratili su raspodjela i veličina čestica, modul finoće čestica, specifična površina, specifična težina, slobodna voda, količina dihidrata i poluhidrata u gipsu. Vrijednosti specifične površine i specifične težine dobili su jednake za sva tri uzorka, dok je modul finoće čestica bio najveći za gips koji je prošao kroz tri ciklusa recikliranja, a najmanji za komercijalni gips. Razlika između recikliranih gipsanih materijala i komercijalnog gipsa može se objasniti korakom mljevenja, koji se koristi u procesu recikliranja. Proces usitnjavanja materijala se razlikuje kod recikliranog gipsa od komercijalnog gipsa te zato dobivamo materijale s različitom veličinom čestica i modulom finoće. Međutim, obojica imaju modul finoće $< 1,10$, što odgovara standardima. Kemijska svojstva su im također bila približno jednaka, odnosno rezultati su pokazali da svi imaju visok sadržaj poluhidrata, a kod gipsa koji je recikliran u jednom ciklusu uočena je i prisutnost dihidrata te je on objašnjen kroz korak spaljivanja koji se koristi u postupku recikliranja.^[13]

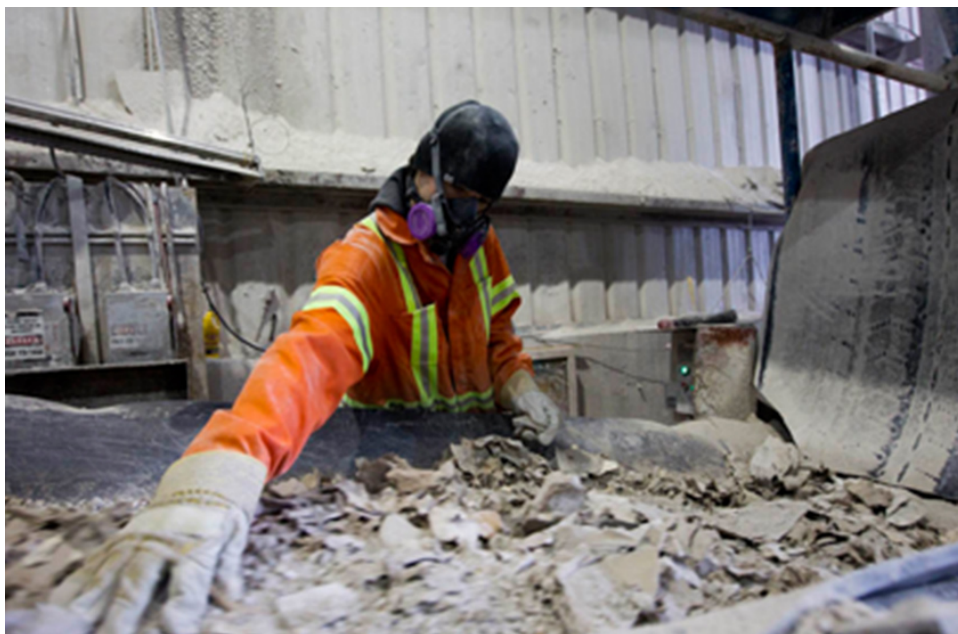
Na temelju tih istraživanja, može se zaključiti da se otpadni gips može reciklirati kroz više ciklusa za istu svrhu te da su mu svojstva približna komercijalnom gipsu. No, važno je naglasiti da bi se procesi recikliranja svakoga dana trebali poboljšavati, odnosno koraci u tom procesu kao što su mljevenje i spaljivanje trebali bi se konstantno kontrolirati kako bi se održala kvaliteta recikliranog materijala, u ovom slučaju gipsa.

3.4. Zašto reciklirati?

Povećano iskorištavanje otpadnog gipsa rezultiralo bi brojnim povoljnim čimbenicima. Prvi od bitnih razloga jest smanjivanje potreba za novim nalazištima i preskakanje teškoća pri nalaženju novih nalazišta minerala, očuvali bi se prirodni resursi i došlo bi do racionalnog korištenja onoga s čime se raspolaže. Da bi se to postiglo, potrebno je uvesti strože mjere o zaštiti životne okoline i zbrinjavanju građevinskog materijala. Također, došlo bi do smanjenja troškova proizvodnje u odnosu na sirovine, a tako bi se uštedjela i energija. Povećanjem postrojenja, došlo bi i do otvaranja novih radnih mjesta te povećanja širine tržišta. ^[16]

Da bi se sve to ostvario, potrebno je da dođe do uspostave zajedničkog stava više sudionika. Odnosno, da dođe do zajedništva od strane države, preko lokalne zajednice do zainteresiranog poslodavca pa u konačnici i do stanovnika zemlje, koji trebaju biti zainteresirani za zdraviji i ugodniji okoliš.

Jedan od načina kako doći do tog zajedništva, osim donošenja odgovarajućih zakonskih regulativa, jest i provođenje edukacije kako stručne populacije, tako i cjelokupnog stanovništva. Na taj način doći će do povećanja udjela recikliranog građevinskog otpada u primjeni. ^[17]



Slika 15. Rad u pogonu^[4]

4. ZAKLJUČAK

Rastom stanovništva, povećanjem urbanizacije, dolazi i do povećanja u količini i raznolikosti otpada. Globalna procjena količine otpada 2002. godine iznosila je oko 12 milijardi tona, od čega 11 milijardi tona čini industrijski otpad, a 1,6 milijardi tona bio je kruti komunalni otpad. Ako se količina otpada nastavi ovom brzinom nagomilavati, odnosno ako se ne probudi svijest kod svakog pojedinca za taj problem, procjenjuje se da bi 2025. godine količina otpada mogla doseći visokih 19 milijardi tona krutog otpada.

Materijali kao što su glina, pijesak, kamen, šljunak, cement, drvo, i gips se koriste kao glavni građevni materijali. Svi ovi materijali su proizvedeni iz prirodnih resursa te će oni nakon svoje upotrebe spadati u građevni otpad u prirodi. Iako se navedeni materijali klasificiraju u skupinu anorganskih krutih otpada koji su neopasni za prirodu, od velike ekološke važnosti je razvijanje njihovih suvremenih procesa recikliranja. Također, važno je i zbog očuvanja prirodnih resursa iskoristiti maksimalne potencijale otpada. Otpadni gips učinkovito se može koristiti za punila, veziva i aditive, a isto tako razvijati i alternativne građevinske materijale, kombinirati ga sa komercijalnim gipsom i istraživati mogućnost prevođenja tih materijala u biomimetičke materijale.

Isto tako, otpadni gips zauzima i veliki dio zemljine površine za svoje odlaganje, a kao posljedica toga može doći do onečišćenje zraka, vode, tla, biljnog i životinjskog svijeta te na kraju utjecati i na ljudsko zdravlje.

Kada bi se maksimalno iskoristavali kapaciteti postojećih tehnologija i dosezi u novim istraživanjima, došlo bi do porasta i razvoja procesa recikliranja krutog otpada, u ovom slučaju gipsa, te bi se to pozitivno odrazilo ne samo na okoliš i energetske učinkovitost, nego i na ekonomsku isplativost o kojoj danas ovisi većina procesa.

5. LITERATURA

- [1.] P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala (interna skripta), Kemijsko -tehnološki fakultet, Split, (1999.)
- [2.] D. Vrkljan, M. Klanfar, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Zagreb, (2010.)
- [3.] D. W. Olson, Gypsum, U.S. geological survey minerals yearbook, 35.1, (2001.)
- [4.] A. Pappu, M. Saxena, S. R. Asolekar, Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials, India.
- [5.] <http://www.eurogypsum.org/>
- [6.] A. Gabrić, B. Šinkovec, K. Sakač, G. Kuljak, Ležišta gipsa u Republici Hrvatskoj, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Zagreb, (2002)
- [7.] F. Wirsching, Ullmanns encyklopadie der technischen Chemie, band 12
- [8.] A. A. A. Khalil – The correlation between weight loss and phase composition of the calcination products of gypsum, Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, (1979.)
- [9.] H. G. Wiedeman, M. Rossler, Thermo-optical and thermo-analytical investigations of gypsum (calcium sulfate-water), Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, (1985.)
- [10.] <http://www.statista.com/statistics/264936/global-gypsum-production-by-major-countries/>
- [11.] <http://recikliraj.hr/recikliranje-gradevinskog-otpada/>
- [12.] C. Jeffrey, Construction and Demolition Waste Recycling, A Literature Review, Inhabitat, (2011.)
- [13.] S. M. M. Pinheiro, G. Camarini, Characteristics of Gypsum Recycling in Different Cycles, Brazil (2015.)
- [14.] https://www.google.hr/search?q=gypsum&biw=1366&bih=657&source=lnms&tbm=isch&sa=X&sqi=2&ved=0ahUKEwip6OeezozPAhWIMhoKHWJqAqIQ_AUIBigB
- [15.] http://www.hgi-cgs.hr/images/snapsee_skup/4_AZO_Snapsee3.pdf
- [16.] N. Štirmer, D. Bjegović, Gospodarenje građevinskim otpadom i mogućnosti upotrebe građevinskog otpada, Zagreb, (2012.)
- [17.] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1446213555-0-rm6-gradjotpad_12.pdf

6. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 16. siječnja 1993. godine u Virovitici. Nakon završene opće gimnazije Petra Preradovića Virovitica u Virovitici 2011. g., upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala, u Zagrebu.

Stručnu praksu sam odradila u lipnju 2016. g. u Plivi na odjelu fizikalne karakterizacije.

U slobodno vrijeme volontiram u studentskim udrugama „SKAC“ i „Magis“ te preko ljeta vodim njihove duhovno – rekreativne kampove za mlade.